

First Hit☐ **Generate Collection** **Print**

L1: Entry 1 of 2

File: JPAB

Oct 30, 1991

PUB-NO: JP403243619A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03243619 A

TITLE: EPOXY RESIN COMPOSITION

PUBN-DATE: October 30, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MURAKAMI, SHINKICHI

WADA, SADAHISA

WATABE, OSAMU

INOUE, HIROSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TONEN CORP

APPL-NO: JP02040514

APPL-DATE: February 20, 1990

US-CL-CURRENT: 528/103

INT-CL (IPC): C08G 59/72; C08G 59/40; C08G 59/46; C08J 5/24

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the subject composition excellent in storage stability and curing characteristics and useful as a matrix resin for a high-performance structural material by blending an epoxy resin, a diaminodiphenylsulfone, a dicyandiamide and boron trifluoride curing promoter in a specified ratio.

CONSTITUTION: An objective composition obtained by blending (A) 100 pts.wt. epoxy resin (preferably containing ≥ 30 wt.% glycidylamine-type epoxy resin) with (B) 28-50 pts.wt., preferably 30-45 pts.wt. diaminodiphenylsulfone, (C) 2.0-5.0 pts.wt., preferably 2.5-4.5 pts.wt. dicyandiamide and (D) 0.1-0.3 pts.wt., preferably 0.1-0.2 pts.wt. boron trifluorine curing promoter (preferably monoethylamine complex).

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

First Hit**End of Result Set**☐ **Generate Collection** **Print**

L1: Entry 2 of 2

File: DWPI

Oct 30, 1991

DERWENT-ACC-NO: 1991-364537

DERWENT-WEEK: 199150

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Epoxy! resin compsns. for composite materials and mouldings - contain di:amino-di:phenyl-sulphone, di:cyan:di:amine and boron tri:fluoride curing accelerator

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

TONEN CORP

TOFU

PRIORITY-DATA: 1990JP-0040514 (February 20, 1990)

Search Selected**Search ALL****Clear**

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> JP 03243619 A	October 30, 1991		000	

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 03243619A	February 20, 1990	1990JP-0040514	

INT-CL (IPC): C08G 59/72; C08J 5/24; C08L 63/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 03243619A

BASIC-ABSTRACT:

Compsns. contain 100 pts. wt. (1) epoxy resins, 28-50 pts. wt. (2) diaminodiphenylsulphone (DDS), 2.0-5.0 pts. wt. (3) dicyandiamide (DDA) and 0.1-0.3 pt. wt. (4) BF3 curing accelerator.

Specifically, for the mfr. of epoxy resin compsns. having high heat resistance, glycidyl-amine epoxy resins are used, partic. in amts. of at least 30 wt.% of (1). (4), is (BF3EtNH2) complex. Thermoplastic resins e.g. polyethersulphone may be added to the resin compsns. to improve their toughness.

USE/ADVANTAGE - Useful as matrix resins for composite materials for mfg. airplanes, vehicles, ships, as construction material, moulding material for electrical appliances and for prepn. of paint and adhesive. The resin compsns. have good storage stability, curability and give mouldings having good mechanical and physical properties and heat resistance.

In an example, glycidylamine type tetrafunctional epoxy resin ('Epikote 604') and bisphenol A epoxy resin ('Epikote 1004') were mixed in a wt. ratio of Epikote 604/1004 of 7/3 at 120 deg.C. The mixt. was blended with 35 phr of 4,4'-DDS, stirred and cooled to 80 deg.C. Then, 2.5 phr of DDA and 0.2 phr of BF₃EtNH₂ complex were added to the soln. The mixt. was stirred for several mins. The resin compsn. was applied to C fibre arranged in the one direction. The prepreg obtd. had a tackiness of 280 gr and, when stored at 50 deg.C for 96 hrs., had a tackiness of 250 g.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: POLYEPOXIDE RESIN COMPOSITION COMPOSITE MATERIAL MOULD CONTAIN DI AMINO DI PHENYL SULPHONE DI CYAN DI AMINE BORON TRI FLUORIDE CURE ACCELERATE

DERWENT-CLASS: A21 A85 A95 G02

CPI-CODES: A05-A01B1; A08-D04; G02-A02G; G03-B02E2;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0472U; 1264U ; 1699U ; 5086U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0004 0011 0016 0034 0037 0203 0211 0218 0224 0171 0226 1279 1282 3183
1309 1373 1601 1715 1729 2020 2213 2296 2300 2301 2302 2330 2368 2491 2545 2572
2600 2617 3252 2685 2691 2737 2792 3298 3299 3300

Multipunch Codes: 014 02& 038 040 05- 075 08& 147 15- 151 153 163 185 199 20- 206
220 221 226 23& 231 273 299 308 309 331 336 341 369 37& 392 400 42- 44& 46& 473 476
48- 532 536 54& 541 546 55& 551 556 56& 57& 597 600 609 613 623 627 656 672 720 723

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1991-156963

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-243619

⑬ Int. Cl.⁸ 識別記号 序内整理番号 ⑭ 公開 平成3年(1991)10月30日

C 08 G 59/72	NKR	8416-4 J	
59/40	NJK	8416-4 J	
59/46	NJD	8416-4 J	
# C 08 J 5/24	CFC	6639-4 F	
C 08 L 63:00			

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 エポキシ樹脂組成物

⑯ 特 願 平2-40514

⑰ 出 願 平2(1990)2月20日

⑱ 発 明 者	村 上	信 吉	東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号	東燃株式会社内
⑲ 発 明 者	和 田	定 久	東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号	東燃株式会社内
⑳ 発 明 者	渡 部	修	東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号	東燃株式会社内
㉑ 発 明 者	井 上	寛	東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号	東燃株式会社内
㉒ 出 願 人	東 燃 株 式 会 社			東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号
㉓ 代 理 人	弁 理 士 池 浦 敏 明			外1名

明 細 書

1. 発明の名称

エポキシ樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) エポキシ樹脂100重量部に対し、ジアミノジフェニルスルホン28-50重量部、ジシアンジアミド2.0-5.0重量部及び三異化ホウ素硬化促進剤0.1-0.3重量部を配合したことを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はエポキシ樹脂組成物に関し、特に高性能構造材料用マトリックス樹脂として有用な、保存安定性に優れたプリプレグ用のエポキシ樹脂組成物に関する。

〔従来の技術〕

エポキシ樹脂は、耐熱性、弾性率、硬度及び耐薬品性に優れており、特に炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維等の強化繊維とマトリックス樹脂からなる複合材料用のマトリックス樹脂として、広

く使用されている。ただ、大きな強度や耐熱性、耐水性等を必要とする用途、例えば航空機等の構造材料としての用途などには、自ずと使用し得るエポキシ樹脂や硬化剤は限定されてしまう。

近年、航空機用その他の高性能構造材料用エポキシ樹脂の硬化剤として、ジアミノジフェニルスルホン(以下DDSと略記する)がしばしば用いられている。特に、N,N,N',N'-テトラグリニルジアミノジフェニルメタン等の耐熱性グリニルジアミン型エポキシ樹脂の場合、硬化剤としてDDSを用いると、熱変形温度の高い硬化物が得られ、しかもその樹脂組成物は比較的長いポットライフを有するため、プリプレグ用樹脂組成物として使用することができる。

〔発明が解決しようとする課題〕

ところが、DDSはそれ単独では硬化特性が良好でなく、硬化不良を避けるためには、より長時間、高温で成形する必要があるという欠点を有している。そこで硬化特性を改善するために、DDSとジシアンジアミド(以下DICYと略記する)とを併用す

特開平3-243619(2)

ることが提案されている(特開昭51-151767号、特開昭58-83031号、特開昭59-207919号、特開昭59-207920号公報)。ただ、DDS-DICY系においても、充分な硬化特性を得る場合には、プリプレグとしての保存安定性が不良になるという問題がある。

従って、本発明の目的は、複合材料としたときの硬化特性が良好であって、しかもプリプレグとしたときのタック性、保存安定性にも優れたエポキシ樹脂組成物を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、エポキシ樹脂用硬化剤として、DDS/DICY系において、硬化促進剤として三弗化ホウ素化合物を特定量配合した系が、上記目的に適合することを知見し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明によれば、エポキシ樹脂100重量部に対し、ジアミノジフェニルスルホン28-50重量部、ジシアングジアミド2.0-5.0重量部及び三弗化ホウ素硬化促進剤0.1-0.3重量部を配合したことを特徴とするエポキシ樹脂組成物が提供され

る。

本発明のエポキシ樹脂組成物を用いることにより、プリプレグとしてのタック性、保存安定性に優れ、しかも複合材料としたとき硬化特性の良好な成形体を得ることができる。

本発明で用いるエポキシ樹脂は、特に制限されるものではなく、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ウレタン変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂等である。

これらのエポキシ樹脂は単合して用いるのが好ましい。耐熱性が要求される場合には、グリシジルアミン型エポキシ樹脂を用いるのが好ましく、特にグリシジルアミン型エポキシ樹脂が全エポキシ樹脂中の30重量%以上の場合に耐熱性が良好なものとなる。

グリシジルアミン型エポキシ樹脂の具体例としては、N,N,N',N'-テトラグリシジルジアミノジフ

ェニルメタン(アラルダイトNY720(チバ・ガイギー社製)、ELM434(住友化学工業社製)、エポトートYH434(東都化成社製)、EP804(油化シェルエポキシ社製)、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、N,N,O-トリグリシジルメタアミノフェノール(ELM120(住友化学工業社製)、エポトートY9M120(東都化成社製))、N,N,O-トリグリシジルパラアミノフェノール(ELM100(住友化学工業社製)、YX-4(油化シェルエポキシ社製))などが挙げられる。

フェノールノボラック型エポキシ樹脂は、例えばエビコート152、エビコート154(油化シェルエポキシ社製)、アラルダイトEPW1138、EPW1139(チバ・ガイギー社製)、ダウエポキシDER431、DEN438、DEN439、XD7855(ダウケミカル社製)、EPPN202(日本化薬社製)、エビクロンH740(大日本インキ化学工業社製)などの商品名で市販されている。また、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂は、チバ・ガイギーECN1235、ECN1279、ECN1280、ECN1299(チバ・ガイギー社製)、EOCN102、EOCN103、EOCN104(日本化薬社製)、BSCN-220(住友化学工業社製)

などの商品名で市販されている。

ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては公知のものを用いることができ、市販品として例えば、エビコート828、エビコート834、エビコート827、エビコート1001、エビコート1002、エビコート1004、エビコート1007、エビコート1009(油化シェルエポキシ社製)、アラルダイトCY205、CY230、CY232、CY221、CY257、GY252、GY255、GY250、GY260、GY260、アラルダイト6071、アラルダイト7071、アラルダイト7072(チバ・ガイギー社製)、ダウエポキシDER331、DER332、DER662、DER663U、DER662U(ダウケミカル社製)、エビクロン840、850、855、860、1050、3050、4050、7050(大日本インキ化学工業社製)、エポトートYD-115、YD115-CA、YD-117、YD-121、YD-127、YD-128、YD-128CA、YD-128S、YS-134、YD-0012、YD-011、YD-012、YD-014、YD-014ES、YD-017、YD-019、YD-020、YD-002(東都化成社製)などが挙げられる。

脂環式エポキシ樹脂としては、市販品として例えば、アラルダイトCY-179、CY-178、CY-182、CY

特開平3-243619 (3)

-183(チバガイギー社製)などが挙げられる。ウレタン変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、例えばアデカレジンEPV-6、EPV-10、EPV-15(旭電化社製)が挙げられる。また、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、エピクロン152、1120(大日本インキ化学工業社製)、E58340(住友化学工業社製)、エピコート1056(油化シェルエポキシ社製)などが挙げられる。

DOSには、4,4'-、3,3'-、3,4'-等の異性体やそれらの混合物があるが、本発明においてはこれらの何れも使用することができる。4,4'-DOSは他の異性体と比べ耐熱性は高いが吸水率が大きいとか、3,3'-DOSは弾性率は高いがガラス転移温度が低いとかいう特徴があるので、目的とする複合材料の重視される物性に応じて、適宜選択使用することができる。

また、三弗化ホウ素硬化促進剤としては、三弗化ホウ素アミン錯体、特にモノエチルアミン錯体(以下EtNH₂錯体と略記する)が好んで用いられる。

の添加剤を配合することもできる。

なお、本発明のエポキシ樹脂組成物は、複合材料としたときに優れた硬化特性、機械的物性を有するので、高性能複合材料用マトリックス樹脂として使用され、航空、宇宙、車両、船舶等の構造材料用として利用される。もちろん、本発明のエポキシ樹脂組成物は、土木建築用材料、塗料、ランニング材、接着剤、電気機器成形材料(機械部品、治工具)等としても使用することができる。

(発明の効果)

本発明のエポキシ樹脂組成物は、前記構成としたことから、次のような卓越した効果を奏する。

- (イ) プリプレグとしたときの保存安定性が良好である。
- (ロ) 硬化特性が良好で、硬化成形時に樹脂が流れ過ぎないし、しかも完全に硬化する。
- (ハ) 機械的物性、耐熱性の良好な成形体が得られる。

(実施例)

次に、実施例及び比較例により本発明を更に詳

本発明においては、前記硬化剤系はエポキシ樹脂100重量部に対し、DOS23-50重量部(好ましくは30-45重量部)、DICY2.0-5.0重量部(好ましくは2.0-4.5重量部)、三弗化ホウ素硬化促進剤0.1-0.3重量部(好ましくは0.1-0.2重量部)配合される。DOSが28重量部未満では、成形時の樹脂フローが多くなり、且つ成形物の表面性が不良となる。また、硬化不良となり硬化物の物特性、特に耐熱性が低下する。逆に60重量部を超過すると、混合溶解に長時間を要すると共に、保存安定性も不良となる。また、DICYが2.0重量部未満あるいは三弗化ホウ素硬化促進剤が0.1重量部未満では、硬化特性が不良となり、硬化に長時間を要すると共に硬化物の物特性、特に機械的物性が低下する。逆に、DICYが5.0重量部超過あるいは三弗化ホウ素硬化促進剤が0.3重量部超過では、保存安定性が不良となる。

本発明のエポキシ樹脂組成物には、物性向上のためにポリエーテルスルホン等の熱可塑性樹脂を配合することができるし、また充填剤、希釈剤等

に説明する。

実施例1~3

本実施例では、グリンジルアミン型4官能エポキシ樹脂としてエピコート604(油化シェルエポキシ社製)を、ビスフェノールA型エポキシ樹脂としてエピコート1004(油化シェルエポキシ社製)を、硬化剤としては4,4'-DOS/DICY/8F₃-EtNH₂錯体系を使用し、プリプレグ用のマトリックス樹脂を調製した。

各実施例において、先ずエピコート604/エピコート1004=7/3(重量比)の割合で、両者を120℃で加熱混合する。次に、該混合物に4,4'-DOSを濃-1に示す割合で添加し、混合攪拌して溶解させる。その後80℃まで冷却し、更にこれにDICYとBF₃-EtNH₂錯体を濃-1に示す割合で添加し、数分間攪拌してエポキシ樹脂組成物を調製した。

上記で得たエポキシ樹脂を一方に揃えた炭素繊維(強度350kg/mm²、弾性率22t/mm²)に含浸させ、プリプレグを得た。このプリプレグのタック値をタック測定機(東洋精機製ビクマタック)を用い

特開平3-243619(4)

て測定した。その結果を表-1に示す。

これらのプリブレグは製造時の作業性もよく、且つタック性、保存安定性、樹脂フロー性、硬化度等のプリブレグとしての特性も良好であり、また硬化物のT_gも良好であった。

比較例1～8

実施例と同一の配合比のエポキシ樹脂を表-1に示す配合比で硬化剤系を添加し、実施例と同様にエポキシ樹脂組成物及びプリブレグを作製し試験を行なった。その結果を表-1に示す。

表-1からこの比較例のプリブレグは本発明品に比較して、諸性状が悪いことが分る。

表-1

	硬化剤系(phr)**			タック値(gr)**		樹脂フロー**	硬化度** (%)	T _g ** (°C)
	DOS	DICY	BF ₃ EtNH ₂	0時間	96時間			
実施例1	35	2.5	0.2	280	250	適	100	200
" 2	35	5.0	0.2	295	215	適	100	213
" 3	35	3.5	0.1	285	255	適	100	219
比較例1	55	2.5	0.2	150	0	少	100	217
" 2	25	2.5	0.2	350	250	多	65	160
" 3	35	6.0	0.2	270	30	少	100	222
" 4	35	—	0.2	285	220	適	75	185
" 5	35	2.5	0.4	180	10	少	100	215
" 6	35	2.5	—	275	230	多	80	192
" 7	35	0.6	0.5	255	5	少	100	216
" 8	35	0.8	0.3	240	120	少	78	186

(注) *1) 50℃オープン保存サンプルを測定。(プリブレグ積層のタック適性値は200-300grである。)

*2) 130℃×1hr+180℃×2hrでプリブレグ硬化成形時の樹脂フロー状況を示す。

*3) 130℃×1hr+180℃×2hrでプリブレグ硬化成形時の硬化度。

*4) 130℃×1hr+180℃×2hrでプリブレグ硬化成形時のT_g(DSCにて測定)。

*5) 全エポキシ樹脂100phrに対する硬化剤各成分量(phr)を示す。